

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 42 705 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/94
B 01 D 53/56
B 01 J 29/068
F 01 N 3/20

②1 Aktenzeichen: 197 42 705.7
②2 Anmeldetag: 26. 9. 97
④3 Offenlegungstag: 2. 4. 98

DE 197 42 705 A 1

③0 Unionspriorität:

8-254870 26.09.96 JP
9-243677 09.09.97 JP

⑦1 Anmelder:

Mazda Motor Corp., Hiroshima, JP

⑦4 Vertreter:

Müller-Boré & Partner, 81671 München

⑦2 Erfinder:

Kurokawa, Takahiro, Hiroshima, JP; Kyogoku,
Makoto, Hiroshima, JP; Takami, Akihide, Hiroshima,
JP; Okamoto, Kenji, Hiroshima, JP; Iwakuni,
Hideharu, Higashihiroshima, Hiroshima, JP;
Yamada, Hiroshi, Hatsukaichi, Hiroshima, JP

⑤4 Abgasreinigungskatalysator

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Abgasreinigungs-
Katalysator, der eine Basis-Katalysatorschicht, die Platin als
Edelmetall und Barium, getragen von Aluminiumoxid, enthält
und eine obere Katalysatorschicht, die Platin und Rhodium
als Edelmetalle, getragen durch Zeolith, enthält, aufweist.
Das Platin und das Rhodium in der oberen Katalysator-
schicht aktivieren NO_x und HC derart, daß sie energetisch
reaktiver werden, und das Barium in der Basis-Katalysator-
schicht dispergiert das Platin in der Basis-Katalysatorschicht
besser. Aufgrund des dispergierten Platins wird NO_x im
Abgas zersetzt und durch Reaktion mit reaktivem NO₂ und
partiell oxidiertem HC, das in der oberen Katalysatorschicht
erzeugt wird, gereinigt.

DE 197 42 705 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Abgasreinigung und insbesondere einen Katalysator, der zur Reinigung bzw. Entfernung von Stickoxiden (NO_x) im bzw. aus dem Abgas eines Fahrzeugmotors geeignet ist.

In letzter Zeit hat sich das Interesse auf mager-verbrennende Motoren von Fahrzeugen, welche einen geringen Kraftstoffverbrauch aufweisen, konzentriert. Jedoch erzeugt ein solcher mager-verbrennender Motor mehr Stickoxide (NO_x), da ein mageres Brennstoffgemisch in überschüssigem Sauerstoff verbrannt wird. Daher existiert noch weiterhin die Nachfrage nach einem Katalysator, der geeignet ist, Stickoxide (NO_x) wirksamer zu reinigen bzw. zu entfernen.

Ein Beispiel eines solchen Katalysators, wie in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 7-108172 beschrieben, ist derjenige, der zwei Schichten, gestützt bzw. getragen auf einem Träger, aufweist, wobei dessen Basis bzw. Basisschicht Aluminiumoxid enthält, welche ein Erdalkalimetall wie Barium trägt, und dessen obere Schicht bzw. Oberschicht Aluminiumoxid enthält, welche Platin und Rhodium trägt.

Wie in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 5-68888 beschrieben ist, ist auf dem Fachgebiet ein Katalysator bekannt, der zwei auf einem Träger beschichtete Schichten umfaßt, wovon eine Schicht, nämlich eine Basisschicht, γ -Aluminiumoxid enthält, das ein Edelmetall oder -metalle trägt, und die andere Schicht, nämlich eine obere Schicht, einen Zeolith enthält, der Kupfer trägt. Ein anderes Beispiel ist ein Katalysator, wie er z. B. in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 7-24333 beschrieben ist, welcher zwei Schichten umfaßt, d. h. eine Basisschicht, die Platin, einen Zeolith, der Rhodium und Platin trägt, und Cer enthält, und eine obere Schicht, die Platin, einen Zeolith, der Rhodium und Iridium trägt, und Cer bzw. Cerdioxid (oder andernfalls Aluminiumoxid) enthält.

Wenn ein Katalysator, der zwei Katalysatorschichten auf einem Träger umfaßt, wobei dessen Basisschicht ein Edelmetall als aktivierte Spezies aufweist, um Stickoxide (NO_x) zu reinigen, wie in den vorgenannten ungeprüften japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 5-68888 oder Nr. 7-24333 beschrieben ist, verwendet wird, ist es notwendig, das Edelmetall in der Basisschicht, wie erwünscht, zu dispergieren. Von der Praxis her ist es jedoch schwierig, diese erwünschte Dispergierung zu erreichen, mit der Folge, daß eine drastische Verbesserung bezüglich des NO_x -Reinigungsverhältnisses nur schwer zu erhalten ist; insbesondere in dem Fall, daß der Katalysator Hitze und Alterung ausgesetzt ist oder daß ein Abgas bei Betrieb des Motors bei hohen Motorgeschwindigkeiten und hoher Motorbelastung durch die Katalysatorschichten nur schwierig hindurchzuleiten ist.

Daher liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Katalysatortyp, welcher ein Edelmetall in einer Basis-Katalysatorschicht enthält, für ein Kraftfahrzeug bereitzustellen, wobei der Katalysator ein drastisch verbessertes Reinigungsverhältnis hinsichtlich der Stickoxide (NO_x) im Abgas aufgrund der Dispersion von Edelmetallen in der Basis-Katalysatorschicht, das infolge bestimmter Metalle, die zusätzlich in der Basis-Katalysatorschicht enthalten sind, äußerst gesteigert ist, aufweisen soll.

Die vorliegende Erfindung basiert auf dem Wissen, daß Erdalkalimetalle wie Barium zur Verbesserung der

Dispersion von Edelmetallen in einer Katalysatorschicht beitragen, wie in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 7-108172 beschrieben ist. Der erfindungsgemäße Katalysator umfaßt grundsätzlich eine Basis-Katalysatorschicht, die ein Erdalkalimetall zusammen mit Platin enthält. Insbesondere enthält der erfindungsgemäße Katalysator einen Zeolith, durch welchen ein Edelmetall in einer oberen Katalysatorschicht getragen wird und mindestens Platin und ein Erdalkalimetall in einer Basis-Katalysatorschicht.

Im erfindungsgemäßen Katalysator aktiviert das Edelmetall, das durch den Zeolith in der oberen Katalysatorschicht getragen wird, die Stickoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe (HC) im Abgas und reduziert anschließend NO_x zu Stickstoffdioxid (NO_2) und oxidiert bzw. spaltet partiell HC, welches, bezogen auf die Energie, leicht reagiert. Aufgrund der Anwesenheit von Platin, das in der Basis-Katalysatorschicht in Folge des Erdalkalimetalls leicht dispergiert ist, wird NO_x zersetzt und durch die Reaktion mit dem Stickstoffdioxid (NO_2) und dem partiell oxidierten HC, gebildet in der oberen Schicht, gereinigt. Infolgedessen führt dieser Reaktionsmechanismus zur Verbesserung des NO_x -Reinigungsverhältnisses, auch in dem Fall, daß der Katalysator einer thermischen Alterung unterworfen ist oder einem Abgas bei einem Motorbetrieb bei hoher Motorgeschwindigkeit oder hoher Motorbelastung ausgesetzt ist.

Der Katalysator, der mindestens Platin in der oberen Katalysatorschicht enthält, fördert infolge des Platins die Reaktion, NO_x zu reduzieren und HC zu oxidieren, was ein verbessertes Verhältnis hinsichtlich der NO_x -Reinigung liefert. Die Edelmetalle in der oberen Katalysatorschicht können Platin und Rhodium einschließen. Das Rhodium erhöht die Förderung der Reaktion, NO_x zu reduzieren. Das Gewichtsverhältnis von Platin zu Rhodium in der oberen Katalysatorschicht beträgt 0,3 oder mehr, vorzugsweise liegt es zwischen 3,2 und 75.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann sowohl eines oder zwei von Aluminiumoxid, Ceroxid und Zeolith zum Stützen des Platins in der Basis-Katalysatorschicht enthalten, wodurch das NO_x -Reinigungsverhältnis erhöht wird bzw. ein hohes NO_x -Reinigungsverhältnis sichergestellt wird. Die Menge an Platin in der Basis-Katalysatorschicht beträgt beispielsweise zwischen 1,0—6,0 g pro 1 l Katalysator. Wenn die Menge an Platin weniger als 1,0 g/l beträgt, verschlechtert sich das NO_x -Reinigungsverhältnis des Katalysators, insbesondere nach einer thermischen Alterung, und wenn die Menge an Platin mehr als 6,0 g/l beträgt, wird das Platin gesintert.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße Katalysator ein Erdalkalimetall wie Barium (Ba) in der oberen Katalysatorschicht enthalten. Andererseits kann die Basis-Katalysatorschicht entweder Palladium oder Rhodium zusätzlich zu Platin enthalten. Die Zugabe von entweder Palladium oder Rhodium erhöht die Verbesserung des NO_x -Reinigungsverhältnisses.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden durch die Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen mit Bezugnahme auf die anhängenden Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 ist eine Querschnittsansicht eines Katalysators C zur Abgasreinigung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung, welche die Beziehung zwischen dem Gewichtsverhältnis der oberen Katalysatorschicht des erfindungsgemäßen Katalysa-

tors und dem Reinigungsverhältnis von NO_x im Abgas zeigt.

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung, welche die Beziehung zwischen der Gewichtsmenge von Ceroxid in der Basis-Katalysatorschicht des Katalysators zu dem Reinigungsverhältnis von NO_x im Abgas zeigt.

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, welche die Beziehung zwischen der Änderung hinsichtlich des Gewichtsverhältnisses von Platin zu Rhodium in der oberen Katalysatorschicht des Katalysators und dem maximalen Reinigungsverhältnis von NO_x im Abgas zeigt.

Fig. 5 ist eine graphische Darstellung, welche die Beziehung zwischen der Änderung hinsichtlich des Gewichtsverhältnisses von Platin zu Rhodium in der oberen Katalysatorschicht des Katalysators und dem Reinigungsverhältnis von HC im Abgas zeigt.

Fig. 6 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis der Bewertung verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatoren zeigt.

Fig. 7 ist eine Tabelle, welche die Zusammensetzung des Simulationsabgases, welches für verschiedene Bewertungstests verwendet wurde, zeigt.

Fig. 8 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis der Bewertung hinsichtlich der Zusammensetzungsmaterialien des Katalysators zeigt.

Fig. 9 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis der Bewertung hinsichtlich der Wirkungen der Zusammensetzungsmaterialien in der oberen Katalysatorschicht zeigt.

Fig. 10 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis hinsichtlich der Bewertung der Wirkungen der Edelmetalle in der Basis-Katalysatorschicht zeigt.

Fig. 11 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis hinsichtlich der Bewertung der Wirkungen des Gewichts des Edelmetalls in der Basis-Katalysatorschicht zeigt.

Fig. 12 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis der Bewertung hinsichtlich der Schwefelvergiftung verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatoren zeigt.

Fig. 13 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis der Bewertung hinsichtlich der Wirkungen der Waschbeschichtungsmenge bezüglich der Katalysatorschichten zeigt.

Fig. 14 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis der Bewertung hinsichtlich der Wirkungen des Basismaterials der Basis-Katalysatorschicht zeigt.

Fig. 15 ist eine Tabelle, welche Zusammensetzungen des simulierten Abgases zeigt, das für die Testbewertung hinsichtlich der NO_x -Beseitigungsrate verwendet wurde.

Fig. 16 ist eine Tabelle, welche das Ergebnis der Testbewertung hinsichtlich der NO_x -Beseitigungsrate für verschiedene Probenkatalysatoren gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung zeigt.

Ein Katalysator C gemäß einer Ausführungsform der Erfindung, dessen physikalische Struktur in Fig. 1 gezeigt ist, ist in einer Abgasleitung (nicht gezeigt) eines mager-verbrennenden Motors eines Fahrzeugs angeordnet. Der Katalysator C ist fähig, die Schadstoffemissionen in die Atmosphäre, wie Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxide (NO_x) zu reinigen, wenn der Motor mit einem stöchiometrischen Luft-Brennstoff-Gemisch bei einem theoretischen Luft-Brennstoff-(A/F)-Verhältnis arbeitet, und auch in der Lage, wirkungsvoll NO_x im Abgas zu reinigen, wenn der Motor mit einem mageren Brennstoffgemisch betrieben wird. Des weiteren wird der Katalysator C insbesondere zur Reinigung von NO_x , das durch Verbrennen eines mageren Brennstoffgemisches, in welchem die Konzen-

tration an Sauerstoff zwischen 4 oder 5% bis 20% und das Luft-Brennstoff-Verhältnis (A/F) größer als 18 ist, günstig verwendet.

Der Katalysator C umfaßt ein wabenartiges Bett bzw. einen wabenartigen Träger 1 aus Cordierit mit ausgezeichneter Wärmebeständigkeit. Der wabenartige Träger 1 enthält zwei Katalysatorschichten; nämlich eine Basis bzw. Basis-Katalysatorschicht 2 und eine obere Katalysatorschicht 3. Die Basis-Katalysatorschicht 2 enthält Platin (Pt) und Barium (Ba) als Erdalkalimetall, welche von Aluminiumoxid getragen werden. Strontium (Sr) kann ebenfalls als Erdalkalimetall anstelle des Bariums verwendet werden. Rhodium (Rh) und/oder Palladium (Pd) können zu der Basis-Katalysatorschicht 2 neben Platin (Pt) zugefügt werden. Entweder Ceroxid oder Zeolith können anstelle von Aluminiumoxid verwendet werden. Des weiteren kann irgendeine Kombination von zwei der drei Materialien und Titanoxid (TiO_2) anstelle von Aluminiumoxid verwendet werden. Es ist erwünscht, daß die Menge an Platin (Pt) in der Basis-Katalysatorschicht 1,0–6,0 g pro 1 Liter Basis-Katalysator beträgt.

Die obere Katalysatorschicht 3 enthält Platin (Pt) als Edelmetall und einen Zeolith. Die obere Katalysatorschicht 3 kann als Edelmetalle Platin (Pt) und Rhodium (Rh) in einem Gewichtsverhältnis von wünschenswerterweise größer als 0,3 enthalten. Die obere Katalysatorschicht kann ferner Barium (Ba) enthalten, was als ein Erdalkalimetall wie in der Basis-Katalysatorschicht 2 zugegeben wird. Der Verunreinigungsgehalt sollte weniger als 1% in der oberen Katalysatorschicht 3 sein.

Hinsichtlich dieser Ausführungsform aktiviert Platin (Pt), das als ein Edelmetall in der oberen Katalysatorschicht 3 enthalten ist, Stickoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe (HC) im Abgas und die aktivierten Stickoxide (NO_x) werden zu Stickstoffdioxid (NO_2) reduziert und die aktivierten Kohlenwasserstoffe (HC) werden partiell oxidiert und/oder gespalten. Mit anderen Worten, die aktivierten Stickoxide (NO_x) und die aktivierten Kohlenwasserstoffe (HC) werden energetisch reaktiver. Platin (Pt) als Edelmetall in der oberen Katalysatorschicht 3 erleichtert daher die Reduktionsreaktion bezüglich der Stickoxide (NO_x) und der Oxidationsreaktion bezüglich der Kohlenwasserstoffe (HC) und daher kann die obere Katalysatorschicht 3 sowohl die Reduktionsreaktion bezüglich der Stickoxide (NO_x) als auch die Oxidationsreaktion bezüglich der Kohlenwasserstoffe (HC) erleichtern. In dem Fall, daß Rhodium (Rh) und Platin (Pt) als Edelmetalle in der oberen Katalysatorschicht 3 verwendet werden, kann das Rhodium (Rh) die Reduktionsreaktion bezüglich der Stickoxide (NO_x) weiter erleichtern.

In der Basis-Katalysatorschicht 2, die Platin (Pt) und Barium (Ba) enthält, bewirkt Barium (Ba), daß das Platin als aktivierte Spezies in der Basis-Katalysatorschicht dispergiert wird. Aufgrund des wohldispersierten Platins (Pt) in der Basis-Katalysatorschicht 2, reagieren die Stickoxide (NO_x) mit Stickstoffdioxid (NO_2) und teilweise oxidierten Kohlenwasserstoffen (HC), welche durch Platin (Pt) oder Platin (Pt) und Rhodium (Rh) in der oberen Katalysatorschicht 3 gebildet werden, so daß sie zersetzt und gereinigt werden. Das NO_x -Reinigungsverhältnis des Katalysators C ist daher weiter verbessert. Wenn der Gehalt der Edelmetalle in der oberen Katalysatorschicht 3 gegenüber der in der Basis-Katalysatorschicht 2 erhöht ist, wird ein weiter verbessertes NO_x -Reinigungsverhältnis erreicht.

Bezüglich der Herstellung des Katalysators C ist es

bevorzugt, die Basis-Katalysatorschicht 2 durch Imprägnieren und die obere Katalysatorschicht durch Sprüh-Trocknung zu bilden. Bindemittelteilchen und gepulvertes Aluminiumoxid, welches keine Edelmetalle oder nur wenig enthält bzw. trägt, werden miteinander gemischt, um eine Aufschlämmung zu bilden. Diese Aufschlämmung wird anschließend auf den wabenartigen Träger 1 waschbeschichtet. Die Sprüh-Trocknung, welche ebenfalls Sprüh-Verfestigung genannt wird, umfaßt die Schritte des Herstellens einer Aufschlämmung eines Gemisches aus gepulvertem Zeolith (z. B. ZSF-5, vertrieben durch Mobil Oil Corporation), einer Platinlösung und Wasser, des Sprühens der Aufschlämmung in eine thermische Atmosphäre und Backen und Trocknen der gesprühten Teilchen, um Pulver des Katalysatormaterials zu erhalten. Die Pulver werden mit Bindemittelteilchen gemischt, um eine Aufschlämmung herzustellen, anschließend wird die Aufschlämmung über die Basis-Katalysatorschicht 2 waschbeschichtet, getrocknet und gebacken, um die obere Katalysatorschicht 3 zu bilden. Danach wird sowohl die Basis-Katalysatorschicht 2 als auch die obere Katalysatorschicht 3 getrocknet und nach Imprägnierung mit einer Platinlösung und anschließend einer Bariumlösung gebacken. Durch dieses Verfahren wird nicht nur die Basis-Katalysatorschicht 2, sondern auch die obere Katalysatorschicht 3 mit Platin und Barium imprägniert.

Wie vorgenannt beschrieben ist, enthalten die Basis-Katalysatorschicht 2 und die obere Katalysatorschicht 3 Edelmetalle als aktivierte Spezies in verschiedenen Stütz- bzw. Tragemechanismen. In der Basis-Katalysatorschicht 2 ist die Teilchengröße des Platins (Pt) kleiner als die in der oberen Katalysatorschicht 3, wobei die kleinere Größe der Platinteilchen (Pt) wirkungsvoller ist hinsichtlich der NO_x -Reinigung, insbesondere in dem Fall, in welchem die Zusammensetzung des Abgases veränderbar ist. Andererseits ist in der oberen Katalysatorschicht 3, welche durch Sprüh-Trocknung gebildet ist, die Teilchengröße der Platinteilchen (Pt) relativ groß, was zu einer erhöhten Reinigungswirkung bezüglich der Emissionen von Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden (NO_x) führt, wenn der Motor unter einem gewöhnlichen Betriebszustand betrieben wird. Mit anderen Worten ist der derart aufgebaute Katalysator C konzipiert und geeignet, um in einem weiten Temperaturbereich, bei welchem die Aktivierung beginnt, und in einem weiten Bereich bezüglich der Abgaszusammensetzung zu arbeiten.

Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden im folgenden durch die Beispiele beschrieben. In den folgenden Beispielen wurden die Katalysatoren I-V und ein Vergleichskatalysator VI hergestellt, indem jeder davon aus einer Basis- und einer oberen Katalysatorschicht, die jeweils verschiedene Materialien umfassen, gebildet wurde.

Jeder Katalysator wurde durch Bilden von zwei Katalysatorschichten auf einem wabenartigen Träger aus Cordierit mit einem Volumenverhältnis von 6 ml/400 cell und 380 bis 470 g/l, vorzugsweise 420 g/l, bezogen auf das Gewicht, hergestellt. Die Basis-Katalysatorschicht betrug 40 Gew.-% und die obere Schicht war 5 Gew.-%. Die Komponenten der Basisschichten waren in den Katalysatoren I-VI voneinander unterschiedlich. Genauso waren die Komponenten der oberen Katalysatorschicht in den Katalysatoren I-VI unterschiedlich. Aluminiumoxid ohne Additive und herkömmliches Standard-Ceroxid wurden mit Aluminiumoxid-Bindemittel bei einem bestimmten Gewichtsverhältnis, bei-

spielsweise ein Gemisch von Aluminiumoxid und Ceroxid:Aluminiumoxid-Bindemittel = 5 bis 9 : 1, gemischt. Das Gemisch von Aluminiumoxid, Ceroxid und Aluminiumoxid-Bindemittel wurde auf einen wabenartigen Träger derart waschbeschichtet, daß die Menge 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wabenartigen Trägers, betrug. Anschließend wurde die mit dem Gemisch waschbeschichtete Schicht für 2 Stunden bei 150°C getrocknet und für 2 Stunden bei 500°C gebacken, um die Basisschicht zu bilden. Nachfolgend wurde die obere Schicht über die Basisschicht gebildet. Um die obere Schicht zu bilden, wurde destilliertes Wasser zu einem Gemisch einer Lösung von Dinitrodiaminplatin und einer Lösung von Rhodiumnitrat und Zeolith gegeben, um eine Aufschlämmung zu bilden. Platin (Pt) zu Rhodium (Rh) betrug 75 : 1. Die Aufschlämmung wurde durch Sprüh-Trocknung getrocknet und für 2 Stunden bei 500°C gebacken, um Pulver zu bilden. Die Pulver wurden mit Aluminiumoxid-Bindemittel gemischt, um eine Aufschlämmung zu bilden. Diese Aufschlämmung hatte ein Gewichtsverhältnis bezüglich des Gemisches von Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Zeolith:Aluminiumoxidbindemittel = 4 bis 9 : 1. Die Aufschlämmung wurde über die Basisschicht, die auf den wabenartigen Träger waschbeschichtet worden ist, ebenfalls waschbeschichtet, so daß die Menge 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wabenartigen Trägers, betrug. Anschließend wurde die waschbeschichtete Schicht für 2 Stunden bei 150°C getrocknet und für 2 Stunden bei 500°C gebacken, um die obere Katalysatorschicht 3 zu bilden. Anschließend wurden sowohl die Basis- als auch die obere Schicht mit einer Lösung von Dinitrodiaminplatin und einer Lösung von Rhodiumnitrat imprägniert und anschließend für 2 Stunden bei 150°C getrocknet und für 2 Stunden bei 500°C gebacken, um die Katalysatorschicht zu bilden. Eine Lösung von Bariumacetat kann anstelle der Lösung von Bariumnitrat mit der Wirkung eines erhöhten Ausmaßes bzw. Grads hinsichtlich der Platindispersion, so daß die Teilchengröße klein gehalten wird, verwendet werden.

Beispiel I

Im Beispiel I enthält sowohl die Basis- als auch die obere Katalysatorschicht Platin (Pt) und Barium (Ba). Der Platingehalt war in der oberen Katalysatorschicht höher als in der Basisschicht, während der Bariumgehalt in den beiden Schichten gleich war.

Beispiel II

Im Beispiel II enthielt sowohl die Basis- als auch die äußere bzw. obere Katalysatorschicht Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Barium (Ba). Der Rhodiumgehalt (Rh) war in der oberen Katalysatorschicht höher als in der Basisschicht, während der Platin (Pt)- und Barium (Ba)-Gehalt in beiden Katalysatorschichten gleich war.

Beispiel III

Im Beispiel III waren der Platin (Pt)- und Barium (Ba)-Gehalt in beiden Katalysatorschichten gleich.

Beispiel IV

Im Beispiel IV enthielten sowohl die Basis- als auch die obere Katalysatorschicht Platin (Pt) und Barium (Ba). Der Platingehalt war in der oberen Katalysator-

schicht weniger als in der Basisschicht.

Beispiel V

Im Beispiel V wurde nur Aluminiumoxid als beschichtetes Material der Basisschicht verwendet und der Rest der Katalysators war gleich dem Katalysator von Beispiel I.

Vergleichsbeispiel VI

Ein Vergleichskatalysator VI war bezüglich der Struktur dem Katalysator von Beispiel I gleich, außer, daß sowohl in der Basis- als auch der oberen Katalysatorschicht kein Barium (Ba) vorlag.

In jedem der vorgenannt beschriebenen Katalysatoren wurde der Gehalt an aktivierten Spezies wie Platin (Pt) durch den Gehalt pro 1 l Katalysator angegeben. Der Gehalt des Bindemittels betrug 10 Gew.-% in der Basis-Katalysatorschicht und 20 Gew.-% in der oberen Katalysatorschicht.

Katalysatorbewertung

Es wurden zwei Proben für jeden der erfindungsge-
mäßigen Beispielkatalysatoren und den Vergleichskatalysator hergestellt, um die Katalysatoren zu bewerten, indem die NO_x-Reinigungsverhältnisse gemessen wurden. Die erste Probe war ein frischer Katalysator vor einem thermischen Altern und die zweite Probe wurde für 50 Stunden bei 900°C erwärmt. Das NO_x-Reinigungsverhältnis wurde durch Verwendung eines Reaktors vom Festbett-Durchflußtyp, auf welchem eine Probe angeordnet wurde, gemessen. Das vorerwärmte Abgas, das zu einem solchen Abgas äquivalent ist, das durch Verbrennen eines Luft-Brennstoffgemisches eines Luft-Brennstoff-Verhältnisses von 22 hergestellt wurde, wurde durch den Festbett-Durchfluß-Reaktor geleitet. Die Komponenten der Katalysatorschichten jedes Katalysators und die Testergebnisse bezüglich des NO_x-Reinigungsverhältnisses sind in der Tabelle in Fig. 6 gezeigt, und die Zusammensetzung des verwendeten Abgases ist in der Tabelle in Fig. 7 gezeigt.

Wie aus der Tabelle in Fig. 6 ersichtlich ist, ergibt der Barium (Ba) enthaltende Katalysator von Beispiel I ein NO_x-Reinigungsverhältnis, das höher ist, als dasjenige des Vergleichskatalysators vor und nach dem thermischen Altern. Das zeigt, daß Platin (Pt) in den Katalysatorschichten unter dem Einfluß von Barium (Ba) gut dispergiert ist, was zu einem höheren NO_x-Reinigungsverhältnis in Folge einer Reaktion des gut dispergierten Platins (Pt) hinsichtlich der Stickoxide (NO_x) führt. Bei einem Vergleich des Katalysators von Beispiel I mit den Katalysatoren der Beispiele III bzw. IV zeigt sich, daß ein höherer Platingehalt in der oberen Katalysatorschicht als in der Basis-Katalysatorschicht ein höheres NO_x-Reinigungsverhältnis liefert.

Ein Vergleich des Katalysators von Beispiel II mit dem Katalysator von III zeigt, daß das NO_x-Reinigungsverhältnis weiter verbessert ist, wenn mehr Rhodium (Rh) in der oberen Schicht als in der Basisschicht enthalten ist.

Menge an Edelmetallen in der oberen Katalysatorschicht

Fig. 2 zeigt die Ergebnisse, die aus den Tests in Verbindung mit der NO_x-Reinigungsrate für verschiedene

Gewichtsmengen bezüglich der oberen Katalysatorschicht erhalten wurden; und zwar für die Fälle, in welchen die Gehalte der Edelmetalle in der oberen Katalysatorschicht größer sind als in der Basis-Katalysatorschicht. Die Messungen bezüglich des NO_x-Reinigungsverhältnisses wurden nach der gleichen Methode, wie zuvor beschrieben, durchgeführt. Die Gewichtsmenge an Platin (Pt) betrug 2 g/l in der Basis-Katalysatorschicht und 2,3 g/l in der oberen Katalysatorschicht. Das Gesamtgewicht an Barium (Ba) betrug 30 g/l für den gesamten Katalysator. Das Trägermaterial in der Basis-Katalysatorschicht umfaßt Aluminiumoxid und Ceroxid, deren Gewichtsverhältnis 1 zu 1 betrug (Aluminiumoxid: Ceroxid = 1 : 1) und das Trägermaterial in der oberen Katalysatorschicht war nur Zeolith. Die Basis- und obere Katalysatorschicht wurden derart beschichtet, daß sie die Gesamtmenge von 40 Gew.-%, bezogen auf das Trägermaterial, enthielten. Der frische Katalysator wurde vor dem thermischen Altern eingesetzt, und es wurde ein Abgas bei 350°C mit verschiedenen Zusammensetzungen, wie in der Tabelle in Fig. 7 gezeigt ist, in den Tests verwendet.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, liefert der Katalysator mit einer oberen Katalysatorschicht eines Gewichts zwischen 1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-%, und einem Gewichtsverhältnis der oberen Katalysatorschicht zu der Basis-Katalysatorschicht von 1/40 bis 3/4, vorzugsweise von 1/20 bis 1/4, zu einem höheren NO_x-Reinigungsverhältnis.

Die Wirkungen hinsichtlich der Zusammensetzung jeder Katalysatorschicht

Bezogen auf die Wirkungen der Zusammensetzung der Basisschicht ist in Fig. 3 die Änderung in der Ceroxidmenge mit Bezug auf die Änderung im NO_x-Reinigungsverhältnis im Abgas und die Änderung in der HC-"light-off"-Menge (T50) im Abgas bei λ = 1 gezeigt. Die getesteten Katalysatoren waren die gleichen, bezogen auf die Zusammensetzung, wie der Katalysator von Beispiel I, außer, daß die Menge an Aluminiumoxid und Ceroxid geändert wurde. Ein frischer Katalysator vor dem thermischen Altern und das in der Tabelle von Fig. 7 angezeigte Abgas bei 350°C wurden für diesen Test verwendet. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß die Menge an Ceroxid vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% hinsichtlich des "light-off" und 10 bis 75 Gew.-% hinsichtlich der NO_x-Reinigungsrate sein sollte.

Die Tabelle in Fig. 8 zeigt die NO_x-Reinigungsrate für einen Katalysator mit einer Basis-Katalysatorschicht, die Aluminiumoxid und Ceroxid in einem Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 aufweist, und einen Katalysator, der eine Basis-Katalysatorschicht aufweist, die Zeolith vom MFI-Typ, Y-Typ oder β-Typ enthält. Gemäß der Tabelle in Fig. 8 wird festgestellt, daß, während Zeolith als ein Trägermaterial in der Basis-Katalysatorschicht anstelle von Aluminiumoxid und Ceroxid verwendet werden kann, die Kombination von Aluminiumoxid und Ceroxid aber ein besonders ausgezeichnetes Ergebnis liefert.

In der Tabelle in Fig. 9 ist das NO_x-Reinigungsverhältnis für Katalysatoren von Beispiel I gezeigt, welche eine obere Katalysatorschicht aufweisen, die entweder Zeolith (MFI-Typ), eine Kombination von Ceroxid und Aluminiumoxid, eine Kombination von Zeolith und Aluminiumoxid, nur Aluminiumoxid oder nur Ceroxid als Trägermaterial enthält. Das Gewichtsverhältnis von zusammen mit Zeolith verwendetem Ceroxid oder Alumi-

niumoxid betrug 30%. Anhand der Tabelle von Fig. 8 kann festgestellt werden, daß aber, während Aluminiumoxid und Ceroxid durch Zeolith als Trägermaterial in der oberen Katalysatorschicht ersetzt werden können, Zeolith ein besonders ausgezeichnetes Ergebnis auch nach thermischem Altern liefert.

Quantitative Wirkungen von Pt und Pd in der Basis-Katalysatorschicht

Die Tabelle in Fig. 10 zeigt die NO_x -Reinigungsverhältnisse vor und nach thermischem Altern von Katalysatoren, die Basis-Katalysatorschichten aufweisen, welche verschiedene Mengen an Platin (Pt) enthalten. Bezogen auf die Zusammensetzung war jeder Katalysator mit Ausnahme der Menge an Platin (Pt) gleich dem Katalysator von Beispiel I und wurde auf einen wabenartigen Träger eines Gewichts von 420 g/l abgeschieden.

Anhand der Tabelle von Fig. 10 kann festgestellt werden, daß ein günstiges NO_x -Reinigungsverhältnis vor thermischem Altern erreicht wird, solange wie der Katalysator eine Basis-Katalysatorschicht aufweist, die Platin in einer Menge von nicht weniger als 0,5 g/l enthält. Zieht man jedoch die NO_x -Reinigungsrate nach thermischem Altern in Betracht, so ist es bevorzugt, eine Menge an Platin (Pt) zwischen 1,0 und 6,0 g/l zu verwenden, welche gleich 1/168 bis 1/42 hinsichtlich des Gewichtsverhältnisses mit Bezugnahme auf das Gewicht der Basis-Katalysatorschicht ist, wenn das Gewicht des wabenartigen Trägers 420 g/l ist, da das NO_x -Reinigungsverhältnis in Folge des Sinterns, welches aus dem thermischen Altern resultiert, abnimmt, wenn die Gewichtsmenge an Platin (Pt) in der Basis-Katalysatorschicht größer als 6,0 g/l ist. Des weiteren sind die NO_x -Reinigungsverhältnisse vor und nach dem thermischen Altern von Katalysatoren, welche Basis-Katalysatorschichten aufweisen, die verschiedene Mengen an Palladium sowie eine festgelegte Menge, nämlich 2,0 g/l, an Platin enthalten, in der Tabelle von Fig. 11 gezeigt.

Anhand der Tabelle in Fig. 11 kann festgestellt werden, daß ein günstiges NO_x -Reinigungsverhältnis für die Katalysatoren vor und nach dem thermischen Altern erreicht wird, solange die Menge an Palladium (Pd) in der Basisschicht zwischen 1,0 und 6,0 g/l beträgt.

Schwefelvergiftung

Zur Untersuchung der Schwefelvergiftung wurden Probenkatalysatoren As-Cs und Vergleichskatalysatoren Ac-Cc hergestellt. Diese Katalysatoren umfaßten nur Basis-Katalysatorschichten, welche untereinander verschiedene Mengen an Platin (Pt), oder Platin (Pt) und Palladium (Pd) enthielten. Diese Probenkatalysatoren As-Cs waren bezüglich der Zusammensetzung dem Katalysator von Beispiel I gleich, außer der Menge an Platin (Pt), oder Platin (Pt) und Palladium (Pd). Die Vergleichskatalysatoren Ac-Cc umfaßten Basis-Katalysatorschichten, welche bezüglich der Zusammensetzung die gleichen waren, wie die Basisschicht des Katalysators von Beispiel I, jedoch untereinander unterschiedlich in der Menge der Edelmetalle. Jeder der Probenkatalysatoren As-Cs und der Vergleichskatalysatoren Ac-Cc wurden in einem Gas, wie in der Tabelle von Fig. 7 angeführt, behandelt, dem 50 ppm SO_2 für 30 min. bei 400°C zugegeben wurde. Die Messungen hinsichtlich der NO_x -Reinigungsrate wurden in der gleichen Weise, wie vorgenannt beschrieben, durchgeführt und ergaben

die in der folgenden Tabelle von Fig. 12 angezeigten Werte.

Anhand der Tabelle in Fig. 12 kann festgestellt werden, daß ein günstiges NO_x -Reinigungsverhältnis durch die Katalysatoren erreicht wird, die eine obere Katalysatorschicht aufweisen. Dies beruht darauf, daß Platin (Pt) und Palladium (Pd) in der Basis-Katalysatorschicht durch die obere Katalysatorschicht gegen Schwefelvergiftung geschützt sind.

Wirkungen hinsichtlich des Gewichtsverhältnisses von Pt zu Rh in der oberen Katalysatorschicht

Eine Bewertung wurde bezüglich des maximalen NO_x -Reinigungsverhältnisses vor und nach dem thermischen Altern für Katalysatoren durchgeführt, die in den Katalysatorschichten Platin (Pt) und Rhodium (Rh) enthielten und die bezüglich des Gewichtsverhältnisses unterschiedlich voneinander waren. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 gezeigt. Ferner wurde eine Bewertung hinsichtlich der HC-Reinigungsrate, genauer der 50%-Reinigung mittels des frischen Katalysators mit dem gleichen Gehalt an Platin (Pt) und Rhodium (Rh), wie die zuvor aufgeführten, und der 50%-Reinigung mittels des gleichen Katalysators nach dem thermischen Altern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 gezeigt. Jeder Katalysator umfaßte 40 Gew.-% der Basis-Katalysatorschicht und 5 Gew.-% der oberen Katalysatorschicht. Das in dem Bewertungstest verwendete Gas war einem Abgas gleich, das durch Verbrennen eines Brennstoffgemisches eines Luft-Brennstoff-Verhältnisses von 22 hergestellt wurde, welches das gleiche war, wie das in den vorgenannten Tests verwendete. Es wurde ebenfalls festgestellt, daß es keine geeignete Temperatur gab, bei welcher der Katalysator 50% des gesamten HC nach thermischem Altern reinigte, wenn nur Rhodium in der oberen Katalysatorschicht enthalten war.

Anhand von Fig. 4 und 5 wird festgestellt, daß die NO_x - und HC-Reinigungsverhältnisse weiter durch Katalysatoren verbessert werden, die nur Platin (Pt) oder Platin (Pt) und Palladium (Pd) in einem Gewichtsverhältnis Pt/Rh von größer als 0,3, vorzugsweise zwischen 75 und 3,2, in der oberen Katalysatorschicht enthalten.

Wirkungen hinsichtlich der Menge der waschbeschichteten Katalysatorschichten

Die Bewertung hinsichtlich des NO_x -Reinigungsverhältnisses und der abplatzenden bzw. abblättrenden bzw. abschälenden Menge der Katalysatorschicht wurde für frische Katalysatoren mit verschiedenen Mengen an waschbeschichteten Basis- und oberen Katalysatorschichten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle in Fig. 13 gezeigt. Die Bewertung der NO_x -Reinigungsrate wurde in der gleichen Weise, wie vorgenannt beschrieben, durchgeführt. In der Testbewertung hinsichtlich der abschälenden Menge der Katalysatorschichten wurde ein akustisches Verfahren, in welchem Ultraschallvibration an einen Probenkatalysator, der auf einen wabenartigen Träger beschichtet ist, angelegt wurde, für 180 min. angewendet. Der Abschälgrad wurde berechnet als Rate in % der Differenz in der Gewichtsmenge zwischen der Basis- und der oberen Katalysatorschicht vor und nach dem Test, bezogen auf die Gewichtsmenge der Basis- und der oberen Katalysatorschicht vor dem Test. In diesem Fall wurde der wabenartige Träger aus Cordierit hergestellt und hatte ein Volumenverhältnis von 6 mil/400 Zellen. Anhand der

Tabelle in Fig. 13 kann deutlich festgestellt werden, daß während die Abschälmenge des Katalysators mit einem Anstieg in der Gesamtmenge der waschbeschichteten Katalysatorschichten ansteigt, ein günstiges NO_x-Reinigungsverhältnis durch einen Katalysator erreicht wird, der waschbeschichtete Katalysatorschichten in einem Gewichtsverhältnis hinsichtlich der Gesamtmenge zwischen 20 und 160% umfaßt.

Wirkungen hinsichtlich des Erdalkalimetalls in der Basis-Katalysatorschicht

Die folgende Beschreibung bezieht sich auf Probenkatalysatoren, welche Strontium (Sr) als Erdalkalimetall anstelle von Barium (Ba) in ihrer Basis-Katalysatorschicht enthalten.

Für das erste Beispiel X1 wurde ein Probenkatalysator hergestellt. Ein Gemisch von Aluminiumoxid, Ceroxid und hydratisiertem Aluminiumoxid-Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von 46,5 : 46,5 : 7 wurde mit Wasser und Salpetersäure gemischt, um eine Aufschlammung herzustellen, welche auf einen pH-Wert von 3,5 bis 4 eingestellt wurde. Ein wabenartiger Träger aus Cordierit wurde in die Aufschlammung eingetaucht und bei 150°C für 2 Stunden nach Wegblasen eines Überschusses der Aufschlammung getrocknet und anschließend bei 500°C für 2 Stunden gebacken. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt, um einen Katalysator zu bilden, der 78 g/l Aluminiumoxid und 78 g/l Ceroxid, imprägniert in einem wabenartigen Träger, enthält, wobei Aluminiumoxid und Ceroxid jeweils annähernd 37 Gew.-% des Gewichts des wabenartigen Trägers ausmachen. Andererseits wurde eine Lösung von Dinitrodiaminplatin und eine Lösung von Rhodiumnitrat derart gemischt, daß die Lösung Platin und Rhodium in einem Verhältnis von Pt/Rh von 75 enthielt. Wasser und eine bestimmte Menge an gepulvertem Zeolith vom MFI-Typ wurde zu dem Lösungsgemisch zugegeben, um eine Aufschlammung herzustellen. Die Aufschlammung wurde so eingestellt, daß sie Platin (Pt) und Rhodium (Rh) in einer Menge von 24 g pro 1 kg Zeolith enthielt. Die derart eingestellte Aufschlammung wurde durch Sprüh-Trocknung getrocknet und nachfolgend bei 500°C für 2 Stunden gebacken, um gepulverten Zeolith, der Platin (Pt) und Rhodium (Rh) enthält bzw. trägt, bereitzustellen.

Ferner wurde eine Aufschlammung durch Mischen des Zeolithpulvers hergestellt, welches Platin (Pt) und Rhodium (Rh) und Aluminiumoxid-Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von 85 : 15 enthält. Nach Eintauchen des zuvor hergestellten wabenartigen Trägers in die Aufschlammung wurde der wabenartige Träger bei 150°C für 2 Stunden getrocknet und weiter bei 500°C für 2 Stunden gebacken, um den wabenartigen Träger bereitzustellen, der Zeolith enthält, welcher 20 bis 22 g/l an Platin (Pt) und 20 bis 22 g/l Rhodium (Rh) trägt, wobei beide jeweils annähernd 5 Gew.-% des wabenartigen Trägers ausmachen.

Der durch das zuvor beschriebene Verfahren so hergestellte wabenartige Träger wurde mit einer Lösung von Dinitrodiaminplatin und einer Lösung von Strontiumacetat derart imprägniert, daß er schließlich 2 g/l Platin (Pt) und 30 g/l Strontium (Sr) trägt bzw. enthält. Anschließend wurde der wabenartige Katalysator bei 150°C für 2 Stunden getrocknet und bei 500°C für 2 Stunden gebacken, um den Probenkatalysator von Beispiel X1 fertigzustellen.

Als ein Probenkatalysator von Beispiel X2 wurde ein

Katalysator hergestellt, in dem das Strontiumacetat in dem Probenkatalysator von Beispiel X1 ersetzt wurde.

Es wurde die Bewertung hinsichtlich der NO_x-Beseitigungsrate, welche definiert ist als eine Rate bezogen auf die Gesamtmenge an gereinigtem NO_x und adsorbiertem NO_x, für die Katalysatoren der Beispiele X1 und X2 mit Bezug auf ein simuliertes Abgas bei 300°C durchgeführt. Als ein Ergebnis davon wird eine NO_x-Beseitigungsrate von 98% durch den frischen Katalysator von Beispiel X2 und eine NO_x-Beseitigungsrate von 95% durch den frischen Katalysator von Beispiel X1 erreicht. Dieses Ergebnis zeigt, daß Strontium (Sr) in der Basis-Katalysatorschicht eine Wirkung hinsichtlich der NO_x-Reinigung als ein zu Barium (Ba) vergleichbares Erdalkalimetall liefert.

Wirkungen hinsichtlich des Materials der Basis-Katalysatorschicht, welches das Edelmetall trägt

Um die Wirkung eines Materials, das ein Edelmetall oder Edelmetalle in der Basis-Katalysatorschicht trägt, zu überprüfen und zu bewerten, wurde ein Probenkatalysator von Beispiel Y1 in der gleichen Weise, wie direkt zuvor in Verbindung mit der Bewertung hinsichtlich der NO_x-Beseitigungsrate beschrieben ist, hergestellt. Titandioxid (TiO₂) und hydratisiertes Aluminiumoxid-Bindemittel wurden in einem Gewichtsverhältnis von 9 : 1 gemischt. Anschließend wurde Wasser und Salpetersäure zu diesem Gemisch gegeben, um eine Aufschlammung herzustellen, deren pH-Wert zwischen annähernd 3,5 und 4 eingestellt wurde. Wie zuvor beschrieben ist, wurde ein wabenartiger Träger aus Cordierit in die Aufschlammung eingetaucht und bei 150°C für 2 Stunden nach Wegblasen eines Überschusses der Aufschlammung getrocknet und anschließend bei 500°C für 2 Stunden gebacken. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt, um einen Katalysator, der 126 g/l Titandioxid (TiO₂), imprägniert in dem wabenartigen Träger, enthält, wobei das Titandioxid (TiO₂) annähernd 30 Gew.-% des Gewichts des wabenartigen Trägers ausmacht, zu bilden. In einer anderen Ausführungsform wurde eine Lösung von Dinitrodiaminplatin und eine Lösung von Rhodiumnitrat derart miteinander gemischt, daß das Gemisch Platin (Pt) und Rhodium (Rh) in einem Verhältnis Pt/Rh von 75 enthielt. Das Lösungsgemisch wurde weiter mit Wasser und einer bestimmten Menge an gepulvertem Zeolith vom MFI-Typ versetzt, um eine Aufschlammung herzustellen. Die Aufschlammung wurde derart eingestellt, daß sie 24 g Platin (Pt) und Rhodium (Rh) pro 1 kg Zeolith enthielt. Die derart eingestellte Aufschlammung wurde durch Sprüh-Trocknung getrocknet und anschließend bei 500°C für 2 Stunden gebacken, um gepulverten Zeolith, der Platin (Pt) und Rhodium (Rh) enthielt, bereitzustellen.

Des weiteren wurde eine Aufschlammung durch Mischen des Zeolithpulvers, das Platin (Pt) und Rhodium (Rh) trägt, mit Aluminiumoxid-Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von 85 : 15 hergestellt. Nach Eintauchen des zuvor hergestellten wabenartigen Trägers in die Aufschlammung wurde der wabenartige Träger bei 150°C für 2 Stunden getrocknet und anschließend bei 500°C für 2 Stunden gebacken, um den wabenartigen Träger, der Zeolith enthält, welcher 20 bis 22 g/l Platin (Pt) und 20 bis 22 g/l Rhodium (Rh) trägt, wobei beide jeweils annähernd 5 Gew.-% des wabenartigen Trägers ausmachen, herzustellen.

Der derart hergestellt wabenartige Träger wurde mit einer Lösung von Dinitrodiaminplatin und einer Lösung

von Bariumacetat derart imprägniert, daß er abschließend 6 g/l Platin (Pt) und 30 g/l Barium (Ba) enthielt. Anschließend wurde der wabenartige Katalysator bei 150°C für 2 Stunden getrocknet und bei 500°C für 2 Stunden gebacken, um den Probenkatalysator von Beispiel Y1 fertigzustellen.

Ein Probenkatalysator wurde getrennt als Beispiel Y2 hergestellt. Der Probenkatalysator enthielt Aluminiumoxid und Ceroxid ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) in einem Gewichtsverhältnis 1 : 1, anstelle von Titandioxid im vorgenannt beschriebenen Beispiel Y1, in einer Menge von 168 g/l, was annähernd 30 Gew.-% des wabenartigen Trägers ist. Ein anderer Probenkatalysator, Beispiel Y3, wurde hergestellt, der Aluminiumoxid (Al_2O_3) anstelle von Titandioxid enthielt. Die Probenkatalysatoren der Beispiele Y2 und Y3 waren bis auf die vorgenannte Änderung gleich dem Katalysator von Beispiel Y1.

Die Bewertung hinsichtlich des NO_x -Reinigungsverhältnisses wurde ebenfalls für die 3 Probenkatalysatoren der Beispiele Y1, Y2 und Y3 durchgeführt und die Ergebnisse sind in der Tabelle in Fig. 14 gezeigt. Das verwendete Abgas, das für die Testbewertung hinsichtlich der Reinigungsrate dieser frischen Katalysatoren angewendet wurde, wurde derart simuliert, daß es äquivalent zu einem Abgas war, das durch Verbrennen eines Kraftstoffgemisches mit einem Luft-Brennstoff-Verhältnis von 22 hergestellt wurde.

Anhand der Tabelle von Fig. 14, welche die NO_x -Reinigungsraten für die frischen Katalysatoren der Beispiele Y1—Y3 zeigt, wird festgestellt, daß irgendeines von Titandioxid, einer Kombination von Aluminiumoxid und Ceroxid und Aluminiumoxid als Materialien zum Tragen der Edelmetalle mit der Wirkung, ein günstiges NO_x -Reinigungsverhältnis zu liefern, verwendet werden kann.

Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator, welcher eine obere Katalysatorschicht aufweist, die Edelmetalle, getragen durch Zeolith, und eine Basis-Katalysatorschicht, die mindestens Platin und ein Erdalkalimetall enthält, aufweist, aktiviert NO_x und HC im Abgas durch die Edelmetalle in der oberen Katalysatorschicht, wodurch diese energetisch reaktiver werden. Gleichzeitig bewirken die Erdalkalimetalle in der Basis-Katalysatorschicht, daß das Platin leicht in der Basis-Katalysatorschicht dispergiert wird. Unter dem Einfluß des günstig dispergierten Platins wird NO_x zersetzt und durch die Reaktion mit NO_2 und partiell oxidiertem HC, welche durch die obere Katalysatorschicht geliefert werden und sehr leicht reagieren, gereinigt. Infolgedessen wird der erfindungsgemäße Katalysator in ein Abgassystem eines Motors installiert mit der Wirkung, daß ein verbessertes NO_x -Reinigungsverhältnis für das Abgas aus dem Motor erreicht wird.

Wenn der Katalysator mindestens Platin als Edelmetall in der oberen Katalysatorschicht enthält, fördert er die Reduktionsreaktion von Stickoxiden (NO_x) und die Oxidationsreaktion von Kohlenwasserstoffen (HC) in Folge der Anwesenheit von Platin (Pt), das immer eine weitere Verbesserung des NO_x -Reinigungsverhältnisses liefert. Wenn der Katalysator sowohl Platin als auch Rhodium als Edelmetalle in der oberen Katalysatorschicht enthält, liefert er des weiteren eine weitere Förderung der Reduktionsreaktion von NO_x , was die NO_x -Reinigungsrate ebenfalls verbessert. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis von Platin zu Rhodium (Pt/Rh) in der oberen Schicht 0,3 oder größer ist, um die NO_x -Reinigungsrate zu verbessern.

Platin kann durch Aluminiumoxid, Ceroxid oder Zeolith in der Basis-Katalysatorschicht getragen werden.

Des weiteren kann entweder Palladium oder Rhodium als Edelmetall zusätzlich zu Platin in der Basis-Katalysatorschicht enthalten sein. Der Katalysator kann 1,0—6,0 g Platin pro 1 l Katalysator enthalten, was zu einem günstigen NO_x -Reinigungsverhältnis auch nach thermischem Altern führt.

Um die NO_x -Beseitigungsrate des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators zu bewerten, wurden verschiedene Probenkatalysatoren Z1—Z4 und ein Vergleichskatalysator Zc hergestellt.

Ein Probenkatalysator wurde als ein erstes Beispiel Z1 hergestellt. Ein Gemisch von Aluminiumoxid, Ceroxid und hydratisiertem Aluminiumoxid-Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von 46,5 : 46,5 : 7 wurde mit Wasser und Salpetersäure gemischt, um eine Aufschlämmung herzustellen, welche derart eingestellt wurde, daß sie einen pH-Wert von annähernd 3,5 bis 4 aufwies. Ein wabenartiger Träger mit einem Volumenverhältnis von 6 mil/400 Zellen aus Cordierit und einem Gewicht von 380 bis 470 g/l wurde in die Aufschlämmung eingetaucht. Nach Wegblasen eines Überschusses der Aufschlämmung von dem wabenartigen Träger wurde dieser bei 150°C für zwei Stunden getrocknet und anschließend bei 500°C für zwei Stunden gebacken. Dieses Vorgehen wurde zweimal wiederholt, um einen Katalysator zu bilden, der 78 g/l Aluminiumoxid und 78 g/l Ceroxid enthielt, wobei das Aluminiumoxid und Ceroxid jeweils annähernd 37 Gew.-% des wabenartigen Trägers ausmachten. Auf der anderen Seite wurde ein Lösung von Dinitrodiaminplatin und eine Lösung von Rhodiumnitrat derart gemischt, daß das Lösungsgemisch Platin und Rhodium in einem Verhältnis Pt/Rh von 75 enthielt. Das Lösungsgemisch wurde weiter mit Wasser und einer bestimmten Menge an gepulvertem Zeolith vom MFI-Typ versetzt, um eine Aufschlämmung herzustellen. Diese Aufschlämmung wurde derart eingestellt, daß sie 24 g Gesamtgewicht an Platin (Pt) und Rhodium (Rh) pro 1 kg Zeolith enthielt. Die derart eingestellte Aufschlämmung wurde durch Sprüh-Trocknung getrocknet und nachfolgend bei 500°C für zwei Stunden gebacken, um ein Zeolithpulver, das Platin (Pt) und Rhodium (Rh) enthält bzw. trägt, bereitzustellen.

Des weiteren wurde eine Aufschlämmung hergestellt, indem das Zeolithpulver, welches Platin (Pt) und Rhodium (Rh) trägt, und Aluminiumoxid-Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von 85 : 15 gemischt wurden. Nach Eintauchen des zuvor hergestellten wabenartigen Trägers in die Aufschlämmung wurde der wabenartige Träger bei 150°C für zwei Stunden getrocknet und weiter bei 500°C für zwei Stunden gebacken, um den wabenartigen Träger, der Zeolith trägt bzw. enthält, welcher 20 bis 22 g/l Platin (Pt) und Rhodium (Rh) trägt, was annähernd 5 Gew.-% des wabenartigen Trägers ausmacht, herzustellen.

Der durch das vorgenannt beschriebene Verfahren so hergestellte wabenartige Träger wurde mit einer Lösung von Dinitrodiaminplatin und einer Lösung von Natriumacetat derart imprägniert, daß er abschließend 2 g/l an Platin (Pt) und 30 g/l an Natrium (Na) trägt. Anschließend wurde der wabenartige Katalysator bei 150°C für zwei Stunden getrocknet und bei 500°C für zwei Stunden gebacken, um den Probenkatalysator von Beispiel Z1 fertigzustellen.

Die Probenkatalysatoren, welche Kaliumacetat, Strontiumacetat und Lithiumacetat anstelle von Natriumacetat, wie in Beispiel Z1 zuvor beschrieben, wurden als Beispiele Z2, Z3 bzw. Z4 hergestellt.

Desweiteren wurde ein Probenkatalysator Zc, der Bariumacetat anstelle von Natriumacetat, wie in Beispiel Z1 zuvor beschrieben, enthält, als Vergleichsbeispiel hergestellt.

Außer der vorgenannten Änderung waren die Probenkatalysatoren der Beispiele Z2 und Z3 und der Vergleichskatalysator Zc bezüglich der Zusammensetzung dem Katalysator von Beispiel Z1 genau gleich.

Eine Bewertung hinsichtlich des NO_x -Beseitigungsverhältnisses wurde für die fünf Probenkatalysatoren Z1—Z4 und Zc durchgeführt. Das Abgas, das für die Bewertungstests hinsichtlich der NO_x -Beseitigungsrate dieser frischen Katalysatoren verwendet wurde, wurde derart simuliert, daß es zu Abgasen, die durch Verbrennen eines Kraftstoffgemisches von Luft-Brennstoff-Verhältnissen $A/F = 22$ bzw. $\lambda = 1$, wie in der Tabelle in Fig. 15 aufgeführt ist, hergestellt wurden, äquivalent ist. Die NO_x -Beseitigungsrate wurde unter Verwendung eines Reaktors vom Festbett-Durchflußtyp gemessen, in welchen die vorerhitzten simulierten Abgase abwechselnd eingespeist wurden. Die NO_x -Beseitigungsrate wurde innerhalb einer bestimmten Zeitdauer von dem Übergang bzw. Wechsel von dem Abgas, das äquivalent zu dem Abgas ist, das durch Verbrennen eines Kraftstoffgemisches eines Luft-Kraftstoff-Verhältnisses von $\lambda = 1$ hergestellt wurde, gemessen. Die NO_x -Beseitigungsrate wurde berechnet als die Gesamtmenge einer NO_x -Adsorptionsrate und einer NO_x -Reinigungsrate für einen Probenkatalysator, der mit NO_x gesättigt ist, während des Einspeisens des Abgases, das zu dem Abgas äquivalent ist, das durch Verbrennen eines Kraftstoffgemisches eines Luft-Kraftstoffverhältnisses von $A/F = 22$ hergestellt wurde. Fig. 16 zeigt die NO_x -Beseitigungsraten der Probenkatalysatoren Z1—Z4 und Zc, die gemessen wurden, während die Temperaturen der Abgase zwischen 250 und 450°C geändert wurden.

Anhand von Fig. 16 wird festgestellt, daß, während eine Abnahme hinsichtlich der NO_x -Beseitigungsrate durch den Probenkatalysator Z2 bei niedrigeren Abgastemperaturen und durch die Probenkatalysatoren Z3 und Z4 bei höheren Abgastemperaturen auftritt, für alle Probenkatalysatoren Z1—Z4 günstige NO_x -Beseitigungsraten bei Abgastemperaturen zwischen 300 und 350°C erreicht werden. Insbesondere zeigen die Probenkatalysatoren Z1 und Z2 NO_x -Beseitigungsraten bei einer hohen Abgastemperatur von annähernd 450°C, welche höher sind als die des Vergleichskatalysators Zc.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungs-Katalysator mit Katalysatorschichten auf einem Träger, welcher umfaßt:
eine auf einem Träger direkt abgeschiedene Basis-Katalysatorschicht, die mindestens ein Edelmetall und mindestens eines von Erdalkalimetallen und Alkalimetallen enthält; und
eine über der Basis-Katalysatorschicht angeordnete obere Katalysatorschicht, die Zeolith enthält.
2. Abgasreinigungs-Katalysator gemäß Anspruch 1, wobei die obere Katalysatorschicht mindestens Platin (Pt) als das Edelmetall enthält.
3. Abgasreinigungs-Katalysator nach Anspruch 1, wobei die obere Katalysatorschicht Platin (Pt) und Rhodium (Rh) als Edelmetalle enthält.
4. Abgasreinigungs-Katalysator nach Anspruch 3, wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Rhodium (Rh) größer als 0,3 ist.
5. Abgasreinigungs-Katalysator nach Anspruch 4,

wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Rhodium (Rh) zwischen 3,2 und 75 liegt.

6. Abgasreinigungs-Katalysator nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Basis-Katalysatorschicht eines von Aluminiumoxid, Ceroxid und Zeolith als Träger für das Platin enthält.

7. Abgasreinigungs-Katalysator nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die obere Katalysatorschicht ein Erdalkalimetall enthält.

8. Abgasreinigungs-Katalysator nach Anspruch 6, wobei die Basis-Katalysatorschicht 1,0 bis 6,0 g Platin pro Liter an Katalysator enthält.

9. Abgasreinigungs-Katalysator nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, wobei die Basis-Katalysatorschicht weiter Palladium (Pd) enthält.

10. Abgasreinigungs-Katalysator nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, wobei die Basis-Katalysatorschicht weiter Rhodium (Rh) enthält.

11. Abgasreinigungs-Katalysator nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Basis-Katalysatorschicht mindestens eines von Barium (Ba), Kalium (K) und Lithium (Li) enthält.

12. Abgasreinigungs-Katalysator nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Erdalkalimetall Barium (Ba) ist.

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

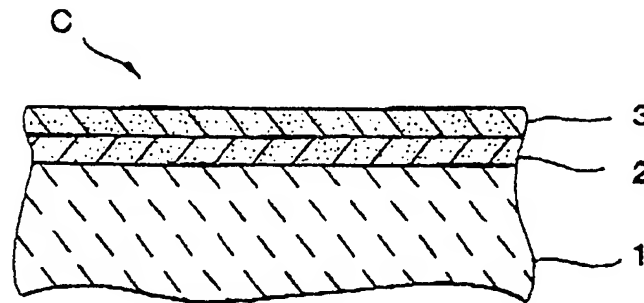


FIG. 2

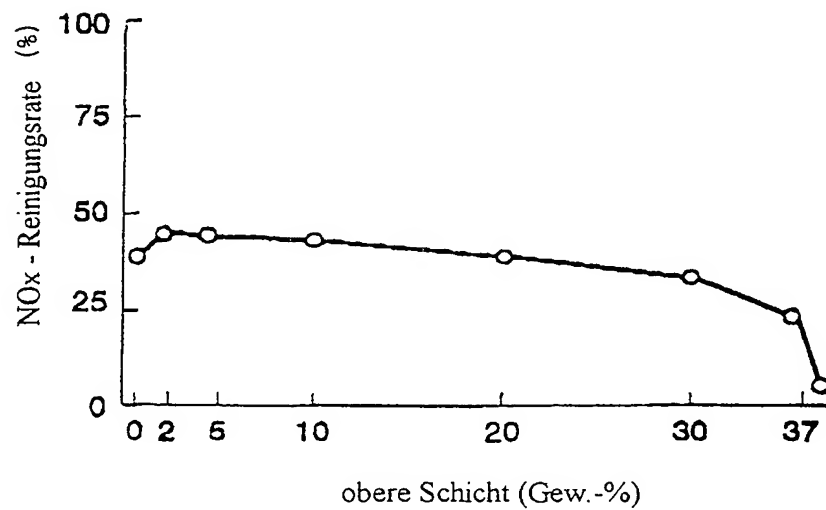


FIG. 3

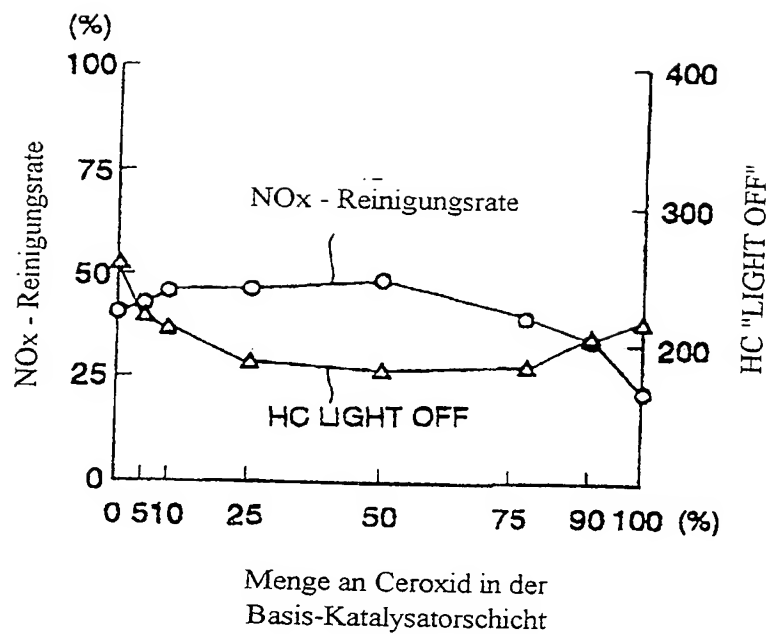


FIG. 4

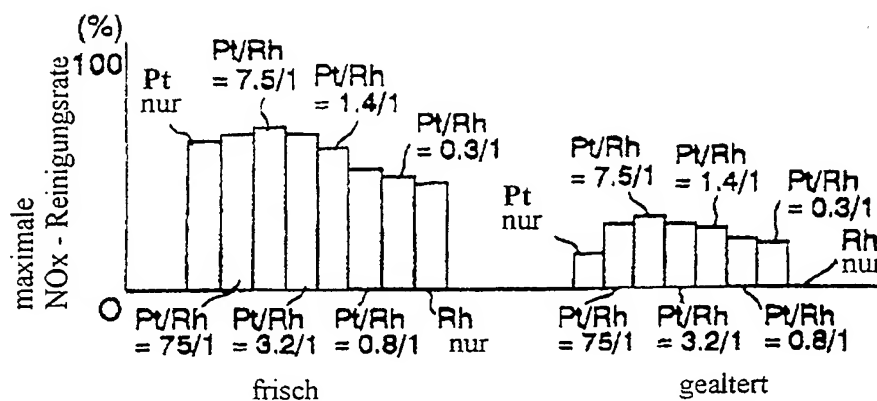


FIG. 5

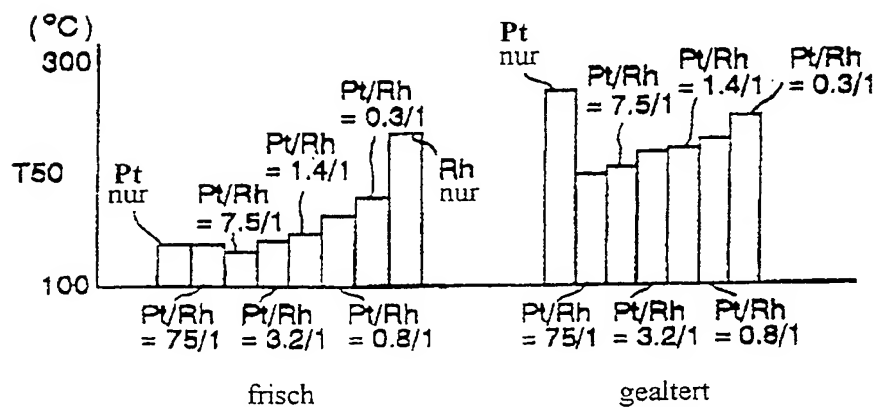


FIG. 6

		ZUSAMMENSETZUNG							NO _x Reinigungs- rate (%)	
		obere Schicht			Basisschicht					
		Basis- material	Pt (g/l)	Rh (g/l)	Basis- material	Pt (g/l)	Rh (g/l)	Ba (g/l)	frisch	gealtert
Beispiele	I	Zeolith (MFI - Typ) 5 Gew.-%	2.3	—	Aluminium- oxid + Ceroxid (1 : 1) 40 Gew.-%	2.0	—	30	45	22
	II		2.0	0.1		2.0	—	30	47	24
	III		2.0	—		2.0	0.01	30	40	20
	IV		0.3	—	40 Gew.-%	2.0	—	30	40	18
	V		2.3	—	Aluminiumoxid 40 Gew.-%	2.0	—	30	43	23
Vergleichs- beispiel			2.3	—	Aluminium- oxid + Ceroxid (1 : 1) 40 Gew.-%	2.0	—	—	18	5

FIG. 7

HC	4,000ppmC
NO	250ppm
CO	0.15%
CO ₂	7.7%
H ₂	150ppm
O ₂	7%
N ₂	Rest

FIG. 8

Basisschicht	Aluminiumoxid + Ceroxid	Zeolith		
		MFI Typ	Y Typ	β Typ
obere Schicht	Zeolith (MFI Typ)			
NO _x Reinigungs- rate (%)	45	40	37	39

FIG. 9

	NO _x Reinigungsrate (%)	
obere Schicht	frisch	gealtert
Zeolith (MFI Typ)	45	22
Zeolith + Ceroxid	43	21
Zeolith + Aluminiumoxid	44	20
Aluminiumoxid	45	16
Ceroxid	40	14

FIG. 10

Menge an Pt in der oberen Schicht (g/l)	NOx Reinigungsrate (%)	
	frisch	gealtert
0	2	0
0.3	12	1
0.5	25	11
1.0	30	16
1.5	40	17
2.0	45	22
3.0	47	24
4.0	52	16
6.0	53	12
8.0	54	—
10.0	54	—
15.0	55	—

FIG. 11

Menge an Pt & Pd in der Basisschicht		NOx Reinigungsrate (%)	
Pt	Pd	frisch	gealtert
2	1.0	45	21
2	2.0	50	25
2	3.0	51	27
2	4.0	52	29
2	5.0	51	17
2	7.0	52	12

FIG. 12

		obere Schicht	Basisschicht		NOx Reinigungs- rate (%)	
			Pt(g/l)	Pd(g/l)	frisch	gealtert
Beispiel	As	5 Gew.-% Pt + Rh (75/1) ZSM5	2	---	45	20
	Bs	5 Gew.-% Pt + Rh (75/1) ZSM5	2	4	52	25
	Cs	5 Gew.-% Pt + Rh (75/1) ZSM5	---	4	47	22
Vergleichs- beispiel	Ac	keine	2	---	34	8
	Bc	keine	2	4	38	12
	Cc	keine	---	4	37	7

FIG. 13

Gesamtmenge der Wasch- beschichtung (Gew.-%)	NOx Reinigungsrate (%) -frisch-	Abschälrate (%)
20	34	0.5
30	42	0.7
40	45	0.8
60	53	0.9
80	62	0.9
100	64	1.0
120	59	1.2
140	50	1.7
180	40	2.4
200	38	3.2

FIG. 14

ZUSAMMENSETZUNG									Reini- gungs- rate (%) (frisch)
		obere Schicht			Basisschicht			Be(g/l)	
		Basis- material	Pt(g/l)	Rh(g/l)	Basis- material	Pt(g/l)	Rh(g/l)		
Beispiel	Y1	Zeolith (MFI Typ)	0.5	0.01	Titandioxid	6	---	30	
	Y2 <td>Aluminium- oxid + Ceroxid</td>				Aluminium- oxid + Ceroxid				
	Y3 <td>Aluminium- oxid</td>				Aluminium- oxid				
									54
									56
									55

FIG. 15

	$A/F = 22$	$\lambda = 1$
O ₂	7.0%	0.5%
NO	260ppm	←
HC	4000ppmC	←
CO	1600ppm	←
CO ₂	9.74%	←
H ₂	650ppm	←
H ₂ O	0%	←
N ₂	Rest	←

FIG. 16

